



200211519

(19)

(11) Publication number:

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 2000312136

(51) Intl. Cl.: D21H 21/22 D21H 17/37

(22) Application date: 12.10.00

(30) Priority:

(43) Date of application  
publication: 19.04.02(84) Designated  
contracting states:

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: NISHIMORI TOSHIYUKI  
KUBOTA KAZUO  
TAKAHASHI HIROMICHI

(74) Representative:

(54) ADDITIVE FOR  
MAKING PAPER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an additive which is used for making paper and can improve the bulkiness, whiteness, opacity and paper strength of the paper sheet made from a pulp raw material.

SOLUTION: This additive for making the paper, comprising a copolymer which has structural units originating from one or more nonionic unsaturated monomer having a solubility parameter of  $\leq 10$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> and structural units originating from one or more anionic or cationic monomers and gives either one or more of paper-improving effects comprising (i) a standard bulkiness-improving degree of  $\geq 0.02$  g/cm<sup>3</sup>, (ii) a

standard opacity-improving degree of  $\geq 0.5$  point, and (iii) a standard whiteness-improving degree of  $\geq 0.5$  point.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-115199  
(P2002-115199A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

D 2 1 H 21/22  
17/37

D 2 1 H 21/22  
17/37

4 L 0 5 5

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-312136(P2000-312136)

(22) 出願日 平成12年10月12日 (2000.10.12)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 西森 俊之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 久保田 和男

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抄紙用添加剤

(57) 【要約】

【課題】 パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩、白色度、不透明度を向上させ、且つ紙力を向上させることのできる抄紙用添加剤を提供する。

【解決手段】 溶解パラメーターが  $10 (\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2}$  以下で非イオン性の不飽和モノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有し、(i) 標準嵩向上度が  $0.02 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上、(ii) 標準不透明度向上度が 0.5 ポイント以上、(iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす共重合体を、抄紙用添加剤として用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶解パラメーターが  $10 \text{ (cal/m}^3)^{1/2}$  以下で非イオン性の不飽和モノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有し、且つ下記 (i)、(ii)、(iii) の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす共重合体からなる抄紙用添加剤。

(i) 標準嵩向上度が  $0.02 \text{ g/cm}^3$  以上

(ii) 標準不透明度向上度が 0.5 ポイント以上

(iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上

【請求項 2】 溶解パラメーターが  $10 \text{ (cal/m}^3)^{1/2}$  以下で非イオン性の不飽和モノマーが、アルキル基の炭素数が 2~40 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルである請求項 1 記載の抄紙用添加剤。

【請求項 3】 共重合体が、溶解パラメーターが  $13 \text{ (cal/m}^3)^{1/2}$  以上で非イオン性の不飽和モノマーの少なくとも一種に由来する構成単位を更に有する請求項 1 又は 2 記載の抄紙用添加剤。

【請求項 4】 共重合体の構成モノマーの割合が、溶解パラメーターが  $10 \text{ (cal/m}^3)^{1/2}$  以下で非イオン性の不飽和モノマー 10~84 重量%、アニオン性モノマーとカチオン性モノマーの合計で 1~75 重量%、溶解パラメーターが  $13 \text{ (cal/m}^3)^{1/2}$  以上で非イオン性の不飽和モノマー 15~89 重量%である請求項 3 記載の抄紙用添加剤。

【請求項 5】 共重合体の構成モノマーのいずれかが架橋性を有する請求項 1~4 の何れか 1 項記載の抄紙用添加剤。

【請求項 6】 共重合体が、更に標準比破裂強さ向上指数が -3000 以上の効果をもたらす請求項 3~5 の何れか 1 項記載の抄紙用添加剤。

【請求項 7】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項 1~6 の何れか記載の抄紙用添加剤を添加して得られるパルプシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩、白色度、不透明度が向上し、且つ紙力が向上したパルプシートを製造することができる抄紙用添加剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、白色度、不透明度、印刷適性、そしてボリューム感等の面に優れた品質の高い紙が求められている一方で、環境への負荷の少ない低密度な紙が望まれている。これらを紙の嵩高さによって解決すべく、これまでに種々の嵩向上の方法が試みられている。例えば紙用嵩高剤として、特定のアルコール及び/又はそのポリオキシアルキレン付加物 (WO98/03730 号) を用いる方法、多価アルコール脂肪酸エステル及び多価アルコール脂肪酸エステルの平均 0 モル超 12 モル

未満の炭素数 2~4 のオキシアルキレン付加物 (日本国特許第 2971447 号) を用いる方法が知られている。しかしながら、これら紙用嵩高剤だけでは十分な紙の強度が得られない場合がある。

【0003】 一方、紙の強度を増強するために紙力増強剤が用いられるが、例えば一般的に用いられているポリアクリルアミド系紙力剤では紙力が向上するも嵩が低下 (締まる) 傾向にあり、上記の嵩高剤と併用しても紙力が向上する代わりに、嵩高剤単独で使用した時よりも嵩が低下する傾向がある。

【0004】 また、ノニオン性のポリアクリルアミド系紙力剤に疎水性やアニオン/カチオン性のモノマーを導入した共重合体も多数報告されている。例えば、特定のカチオン性ビニルモノマー、疎水性ビニルモノマー、アクリルアミドからなる共重合体を紙と接触させることを特徴とする紙力増強方法 (特開昭 56-154597 号) や、特定のカチオン性ビニルモノマー、不飽和モノカルボン酸及び/又はその塩、架橋性ビニルモノマー、疎水性ビニルモノマーを主原料として含有する共重合体を用いた比破裂強度、比圧縮強度、Z 軸強度で示される紙力性能、及び pH 変動に対して安定性効果の向上方法 (特開平 5-156597 号) 等がある。しかし、これらは紙力の増強を目的としており、紙の嵩高さや光学特性に関して考慮されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、抄紙工程以前のいずれかで添加することで紙の白色度向上、不透明度向上、嵩向上効果の少なくとも 1 つが達成でき、且つ従来の紙用嵩高剤よりも紙力向上性能に優れた抄紙用添加剤を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、溶解パラメーターが  $10 \text{ (cal/m}^3)^{1/2}$  以下 (以後、溶解パラメーターの単位は省略する) で非イオン性の不飽和モノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有し、且つ下記 (i)、(ii)、(iii) の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす共重合体からなる抄紙用添加剤、並びに、抄紙工程以前の何れかにおいて、上記本発明の抄紙用添加剤を添加して得られるパルプシートに関する。

(i) 標準嵩向上度が  $0.02 \text{ g/cm}^3$  以上

(ii) 標準不透明度向上度が 0.5 ポイント以上

(iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上

本発明における標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度の測定方法を詳述する。

## 【0007】 &lt;標準嵩高向上度の測定方法&gt;

① プナ由来の広葉樹晒パルプ (以後、LBKP という) を  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  に裁断後、 $25 \pm 3^\circ \text{C}$  で一定量をビーターにて離解そしてカナダ標準濾水度 (JIS P 81

21)で $450 \pm 10 \text{ ml}$ に叩解してパルプ濃度が1.0重量%のLBKPスラリーを得る。このパルプスラリーを調湿後のシートの坪量が $80 \pm 2 \text{ g/m}^2$ になるように量り取ってから、硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した後、抄紙用添加剤となる化合物をパルプ100重量部に対して2.0重量部添加し、丸型タツビ抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積 $200 \text{ cm}^2$ ）で抄紙し湿潤シートを得る。湿潤シートにアドバンテック\*

$$\text{坪量 (g/m}^2\text{)} = \text{シート重量} / 0.02 \quad (3)$$

次に調湿されたシートの厚さは、紙用マイクロメータを用いて、圧力 $53.9 \pm 4.9 \text{ kPa}$ で、5ヶ所以上測定し、得られる平均値を厚さ(mm)とする。

②上記で得られた坪量と厚さから緊度 $d \text{ (g/cm}^3\text{)}$ を下式(4)により求める。

$$d = \text{坪量} / \text{厚さ} \times 1000 \quad (4)$$

また、抄紙用添加剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様に求めた緊度を $d_0$ とする。

③上記で求めた緊度 $d$ 、 $d_0$ から、下式(5)より嵩高向上度を求める。

※

$$\text{標準白色度向上度 (ポイント)} = B - B_0 \quad (5)$$

【0009】<標準不透明度向上度の測定方法>

①標準嵩高向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8138Aにより不透明度 $P$ を測定する。また、抄紙用添加剤となる化合物を★

$$\text{標準不透明度向上度 (ポイント)} = P - P_0 \quad (6)$$

【0010】更に、本発明に係る共重合体は、本明細書に定義する標準比破裂強さ向上指数が $-3000$ 以上の効果をもたらすものが好ましい。通常、同坪量で紙の緊度が低下し嵩が向上した場合には、比破裂強さは低下する。標準比破裂強さ向上指数とは、前記標準嵩高向上度の測定条件において嵩が向上した場合において、比破裂強さがどの程度維持されるかを表す指標である。その値が正の場合は比破裂強さは向上することを、負の場合は比破裂強さは低下することを表すが、本発明では、この標準比破裂強さ向上指数が $-3000$ 以上であれば、嵩の向上と比破裂強さの維持という点で望ましい。標準比破裂強さ向上指数の測定方法は以下の通りである。

☆

$$\text{標準比破裂強さ向上指数} = (s/s_0 \times 100 - 100) / \text{標準嵩高向上度} \quad (7)$$

このように、所定の方法により1.0重量%のLBKBスラリーを調製し、対パルプ2重量%の添加で標準嵩高40度、標準白色向上度、標準不透明度向上度、更には標準比破裂強さ向上指数を測定することにより、本発明の抄紙用添加剤は容易に特定される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明者は、従来の非イオン系の紙力増強剤に対し共重合体の構成成分として溶解パラメーターが10以下で非イオン性の不飽和モノマーとアニオン性またはカチオン性のビニルモノマーとを導入することにより、嵩高性や光学特性と紙の強度の面において優れた効果を発揮することを見出した。本発明に係る共

\*東洋(株)製生産用ろ紙No. 26 (直径185mm) 2枚とコーチプレートを重ねコーティングする。各2枚の新しいろ紙でそのシートの上下をはさみ圧力 $340 \pm 10 \text{ kPa}$ で5分間プレスする。プレス後、シートのみ鏡面ドライヤーを用い $105 \pm 3^\circ\text{C}$ で2分間乾燥する。乾燥されたシートを $20^\circ\text{C}$ 、湿度65%の条件で5時間以上調湿する。調湿されたシートの重量を測定し、下記計算式(3)により坪量( $\text{g/m}^2$ )を求める。

$$10 \times \text{標準嵩高向上度 (g/cm}^3\text{)} = d_0 - d \quad (5)$$

【0008】<標準白色度向上度の測定方法>

①標準嵩高向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8123ハンター白色度により白色度 $B$ を測定する。また、抄紙用添加剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様に求めた白色度を $B_0$ とする。

③上記で求めた白色度 $B$ 、 $B_0$ から、下式(6)より標準白色度向上度を求める。

★添加しないで同様にシートを調製し、同様に求めた不透明度を $P_0$ とする。

③上記で求めた不透明度 $P$ 、 $P_0$ から、下式(7)より標準不透明度向上度を求める。

☆【0011】<標準比破裂強さ向上指数の測定方法>

①標準嵩高向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8112により比破裂強さ $s$ を測定する。また、抄紙用添加剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様に求めた比破裂強さを $s_0$ とする。また、それぞれのシートについて前記の方法で標準嵩高向上度を測定する。

③標準嵩高向上度が $0 \text{ g/cm}^3$ 以下の場合、標準比破裂強さ向上指数は定義不能とする。また、標準嵩高向上度が $0 \text{ g/cm}^3$ を超える場合は、下記式(8)により標準比破裂強さ向上指数を求める。

重合体は、標準嵩高向上度が $0.02 \text{ g/cm}^3$ 以上、標準不透明度向上度が0.5ポイント以上、標準白色度向上度が0.5ポイント以上の少なくとも一つの効果と、好ましくは標準比破裂強さ向上度が0%を超えるという効果をもたらす。

【0013】本明細書にいう溶解パラメーター $\delta$ とは、POLYMER HANDBOOK (J. Brandrup and E. H. Immergut, third edition)のVII/519に記載される方法で計算された値である。すなわち、

$$\delta = (H - R \times 298.15) / V^{1/2} \quad (\text{単位: (cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{又は} \times 2.046 \times 10^3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2})$$

$/\text{m}^3)^{1/2}$

H: 蒸発エンタルピー (単位:  $(\text{cal}/\text{mol})$ )  
又は  $(\times 4.186 \text{ J}/\text{mol})$ )

R: 気体定数 (単位:  $(1.98719 \text{ cal}/\text{deg})$  又は  $(1.98719 \times 4.186 \text{ J}/\text{deg})$ )

V: mol 体積  $(\text{cm}^3/\text{mol})$

で計算される値である。なお、本明細書においては、H は、

$$H = -2950 + 23.7T_b + 0.020T_b^2$$

(単位:  $(\text{cal}/\text{mol})$  又は  $(\times 4.186 \text{ J}/\text{mol})$ )

$T_b$ : 沸点 [単位: K]

で経験的にあらわされることを利用して、沸点  $T_b$  より求めた。

【0014】本明細書にいう非イオン性の不飽和モノマーとは、pHの変化によりアニオン性又はカチオン性を帯びることがない不飽和モノマーである。また、本明細書にいうアニオン性又はカチオン性モノマーとは、常にアニオン性又はカチオン性を帯びたモノマーのみならず、pHの変化によりイオン性を帯びることがあるモノマーである。

【0015】本発明の共重合体を構成する溶解パラメーターが10以下で非イオン性の不飽和モノマーは、例えば(メタ)アクリル酸の炭素数1~40、好ましくは炭素数2~40アルキルエステル、ビニルアルコールの炭素数1~40、好ましくは炭素数2~40アルキル酸エステル、マレイン酸の炭素数1~40モノ又はジアルキルエステル、フマル酸の炭素数1~40モノ又はジアルキルエステル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン等が挙げられる。なかでも、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキル基の炭素数が2~40、更に3~22の(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0016】本発明の共重合体を構成するアニオン性モノマーとしては、不飽和モノマーが好ましく、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸等のジカルボン酸またはこれらのハーフエステル；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの有機スルホン酸等のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が使用される。

【0017】本発明の共重合体を構成するカチオン性モノマーとしては、不飽和モノマーが好ましく、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン；またはこれらの塩酸、硫酸、酢酸、

磷酸等の無機酸、有機酸の塩類、もしくはメチルハライド(クロライド、ブロマイド等)、エチルハライド(クロライド、ブロマイド等)、ベンジルハライド(クロライド、ブロマイド等)、ジアルキル(メチル、エチル等)硫酸、エピクロロヒドリン等の四級化剤との反応によって得られる四級アンモニウム塩を含有するビニルモノマーが使用される。なお、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミンは共重合した後、塩酸、硫酸、酢酸、磷酸等の無機酸、有機酸の塩類で処理することによっても用いる事ができる。

【0018】本発明の共重合体は、溶解パラメーターが13以上で非イオン性の不飽和モノマーの少なくとも一種に由来する構成単位を有することができる。溶解パラメーターが13以上で非イオン性の不飽和モノマーとしては、特に(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0019】また、紙力向上の観点から、共重合体を構成する不飽和モノマーに架橋性モノマーを一部使用することができる。架橋度はモル比に大きく依存することから、その割合は、全構成モノマーに対して0.001~5モル%が好ましく、0.01~1モル%がより好ましく、0.05~0.5モル%が特に好ましい。架橋性モノマーとして、例えば、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリル(メタ)アクリルアミド等の2官能型架橋性モノマー、あるいは、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンアクリレート、トリアクリルホルマール、ジアクリロイルイミド等の多官能型架橋性モノマー等が使用される。

【0020】本発明に係る共重合体のモノマー構成比は、嵩高度・不透明度・白色度向上と紙力向上の両者の観点から、溶解パラメーターが10以下で非イオン性の不飽和モノマーは10~84重量%が好ましく、20~60重量%がより好ましく、25~50重量%が特に好ましく、アニオン性モノマー及び/またはカチオン性モノマーは合計で1~75重量%が好ましく、3~50重量%がより好ましく、5~30重量%が特に好ましく、溶解パラメーターが13以上で非イオン性の不飽和モノマーは15~89重量%が好ましく、20~80重量%がより好ましく、40~70重量%が特に好ましい。なお、この構成比は、モノマー仕込み時のものであってもよい。

【0021】また、本発明に係る共重合体は、抄紙工程以前でのパルプ繊維への均一吸着性や水への溶解性又は均一分散性の点から、共重合体の重量平均分子量が0.1万～1000万のものが好ましく、1万～500万がより好ましく、3万～200万が特に好ましい。

【0022】本発明に関わる共重合体は公知の方法で製造する事ができる。この製造法の例として次の方法が挙げられる。まず、イソプロピルアルコール溶媒中で、前記のモノマー構成比を満たす比率の溶解パラメーターが10以下で非イオン性の不飽和モノマー、アニオン性やカチオン性モノマー、及び溶解パラメーターが13以上で非イオン性の不飽和モノマー、更に重合開始剤としてV-65(2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対し0.05モル%混合し、30重量%モノマー溶液を調製し均一に攪拌する。窒素ガスを反応溶液内、及び反応容器内に通じ、反応系から酸素を除去した後、系内を徐々に70℃まで昇温し、2時間重合反応を行い反応を終了し、目的の重合体溶液を得ることができる。

【0023】本発明に係る共重合体は、操業上、製品加工上、製品使用上要求される紙力の点から、標準比破裂強さ向上指数が-3000以上が好ましく、-1600以上がより好ましく、-200以上が更に好ましく、0以上が特に好ましい。

【0024】本発明の抄紙用添加剤は、サーモメカニカルパルプ(TMP)等の機械パルプ、LBKP等の化学パルプ等のヴァージンパルプ、古紙パルプ等のパルプ原料に広く適用できる。

【0025】本発明の抄紙用添加剤は、抄紙工程以前のいずれかにおいて添加される(内添)。その添加場所としては、パルプ原料の希薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、パルパーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加する等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。本発明の抄紙用添加剤は、パルプ原料に添加後、そのまま抄紙されたパルプシート中に大部分残存することが望ましい。

【0026】本発明の抄紙用添加剤は、パルプ原料100重量部に対して0.01～5重量部の添加、特に0.1～2重量部の少量添加でも、従来の紙用嵩高剤よりも優れた紙の強度を発揮し、且つ嵩高効果、白色度または不透明度等の光学的特性のうち少なくとも1つ向上する。

【0027】本発明の抄紙用添加剤となる共重合体は、抄紙用白色度向上剤、抄紙用不透明度向上剤として用い

ることができる。

【0028】本発明の効果の発現機構は次の様に考えられる。即ち、本発明に係る共重合体がパルプスラリー中に添加されると、電荷を持つ共重合体のアニオンやカチオン部分がパルプ繊維に吸着し、溶解パラメーター10以下で非イオン性の不飽和モノマー由来の構造は疎水性を示すことから、その疎水性部分が表面に出てパルプ表面を疎水化する。その結果、パルプと水溶液の界面張力が増大し、抄紙時のパルプ間に隙間が多くなり、嵩高いパルプシートが得られたり、光学的に反射率が大きくなることにより、不透明度や白色度が向上する。また、モノマー組成や添加量により、パルプ表面の疎水化度が変わるために、例えばパルプの一部しか疎水化されない場合でもパルプ間の空隙が増大せず、嵩高性の発現が少ない場合でも、パルプ間の水素結合が減少することでパルプ表面積が増大し、光学的反射率が大きくなり、白色度や不透明度の向上が発現することもある。なお、白色度は明度(L値)とb値から算出され、L値が大きいほどb値が小さいほど大きくなるが、本発明による白色度向上効果はL値が増大することにより起こると考えられる。

【0029】一方で、パルプ間の隙間が増大しても、共重合体の溶解パラメーター13以上のモノマーに由来する構造は親水性であり、その親水性の高い部分がパルプと水素結合相互作用をするためにパルプ間の結合力は維持され、紙力は増強される。架橋性のモノマーを導入した場合は、共重合体の分子量が増大しパルプへの吸着量が増大し、また分子サイズも増大するためパルプ間の結合が容易になるため紙力の増強効果が増大すると考えられる。

【0030】本発明の抄紙用添加剤を用いて得られたパルプシートは、有意さを認識できるという観点から、無添加シートに比べて、嵩高さの指標である緊度が0.02g/cm<sup>3</sup>以上、白色度は0.5ポイント以上、不透明度は0.5ポイント以上高いことが好ましい。

【0031】

【実施例】〔抄紙用添加剤〕表1～3に抄紙用添加剤として用いた共重合体の組成及び分子量、その標準嵩向上度、標準白色度向上度、標準不透明度向上度、標準比破裂強さ向上度を示した。

【0032】なお、表1～3中、モノマーAは溶解パラメーターが13以上で非イオン性の不飽和モノマー、モノマーBはアニオン性又はカチオン性モノマー、モノマーCは溶解パラメーターが10以下で非イオン性の不飽和モノマー、モノマーDは架橋性不飽和モノマーである。

【0033】

〔表1〕

		共重合体のモノマー組成及び分子量							物 性			
		モノマー (A)	モノマー (B)	モノマー (C)	モノマー (D)	(A)/(B)/(C) 重量比	モノマー(D) 比率 (モル%)	重 量 平 均 分子量	標準 嵩向上度 (g/cm <sup>3</sup> )	標 準 白色度 向上度 (ポイント)	標 準 不透明度 向上度 (ポイント)	標 準 比破裂強さ 向上指数 (%)
試験 No.	1	AAM	QDM	BMA	—	51/19/30	—	60000	0.0556	0.6	2.0	36
	2	AAM	DEAEMA	EMA	—	55/18/27	—	70000	0.0371	0.5	1.5	27
	3	AAM	DEAEMA	LMA	—	43/9/48	—	50000	0.0618	0.8	1.9	-81
	4	AAM	DEAEMA	SMA	—	52/17/31	—	50000	0.0494	0.6	1.8	-202
	5	AAM	DEAEMA	BMA	—	60/20/20	—	80000	0.0371	0.3	1.0	270
	6	AAM	DEAEMA	BMA	—	70/6/24	—	50000	0.0420	0.3	1.5	286
	7	AAM	DEAEMA	BMA	—	63/20/17	—	60000	0.0192	0.2	0.8	1044
	8	AAM	DEAEMA	BMA	—	70/20/10	—	80000	0.0185	0.1	0.6	1241
	9	AAM	DEAEMA	LMA	—	40/9/51	—	90000	0.0680	1.5	2.5	-588
	10	AAM	QDM	BMA	—	40/5/55	—	60000	0.0711	1.7	2.7	-492
	11	AAM	QDM	BMA	—	28/10/62	—	50000	0.0742	2.2	3.2	-876
	12	AAM	QDM	BMA	—	14/6/80	—	40000	0.0803	2.7	3.5	-871
	13	AAM	QDM	BMA	—	63/7/30	—	70000	0.0525	0.5	2.0	114
	14	AAM	QDM	BMA	—	50/25/25	—	80000	0.0501	0.6	2.2	40
	15	AAM	QDM	BMA	—	66/4/30	—	60000	0.0383	0.5	1.4	-261
	16	AAM	QDM	BMA	—	68/2/30	—	50000	0.0260	0.5	0.6	-771
	17	AAM	QDM	BMA	—	40/35/25	—	40000	0.0525	0.7	1.5	-190

【0034】

【表2】

		共重合体のモノマー組成及び分子量							物 性			
		モノマー (A)	モノマー (B)	モノマー (C)	モノマー (D)	(A)/(B)/(C) 重量比	モノマー(D) 比率 (モル%)	重 量 平 均 分子量	標準 嵩向上度 (g/cm <sup>3</sup> )	標 準 白色度 向上度 (ポイント)	標 準 不透明度 向上度 (ポイント)	標 準 比破裂強さ 向上指数 (%)
試験 No.	18	AAM	QDM	BMA	—	30/45/25	—	80000	0.0507	0.6	1.5	-888
	19	AAM	QDM	BMA	—	20/55/25	—	60000	0.0513	0.5	0.7	-916
	20	AAM	QDM	BMA	—	15/75/10	—	70000	0.0192	0.2	0.6	-783
	21	AAM	QDM	BMA	—	42/28/30	—	70000	0.0550	0.6	2.2	-91
	22	AAM	QDM	BMA	—	68/7/25	—	90000	0.0507	0.5	2.4	0
	23	AAM	QDM	BMA	—	37/23/40	—	60000	0.0587	0.7	2.0	-799
	24	AAM	QDM	BMA	—	22/28/50	—	50000	0.0649	0.8	2.1	-771
	25	AAM	QDM	BMA	—	15/45/40	—	80000	0.0606	0.7	1.5	-941
	26	AAM	QDM	BMA	—	18/42/40	—	60000	0.0612	0.7	1.4	-899
	27	AAM	QDM	BMA	—	72/18/10	—	40000	0.0247	0.3	0.5	-890
	28	AAM	QDM	BMA	—	78/12/10	—	70000	0.0222	0.3	0.6	1034
	29	AAM	QDM	BMA	—	82/8/10	—	70000	0.0235	0.2	0.7	1277
	30	AAM	QDM	BMA	—	87/3/10	—	90000	0.0216	0.2	0.8	1616
	31	AAM	DEAEMA	BA	—	53/17/30	—	100000	0.0513	0.6	2.2	19
	32	AAM	DML60	BMA	—	47/24/29	—	80000	0.0501	0.5	1.9	-100
	33	AAM	ML60/A	BMA	—	54/(24/3.3)/24	—	320000	0.0519	0.5	2.0	-19
	34	AAM	QDM	BMA	MBAAM	51/19/30	0.001	80000	0.0525	0.7	2.0	190

【0035】

【表3】



		共重合体のモノマー組成及び分子量							物 性			
		モノマー (A)	モノマー (B)	モノマー (C)	モノマー (D)	(A)/(B)/(C) 重量比	モノマー(D) 比率 (モル%)	重 量 平 均 分 子 量	標準 嵩向上度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	標 準 白色度 向上度 (ポイント)	標 準 不透明度 向上度 (ポイント)	標 準 比破裂強さ 向上指数 (%)
試	35	AAM	QDM	BMA	MBAAM	51/19/30	0.01	100000	0.0556	0.5	2.1	216
	36	AAM	QDM	BMA	MBAAM	51/19/30	0.05	120000	0.0680	0.7	2.4	324
	37	AAM	QDM	BMA	MBAAM	51/19/30	0.1	150000	0.0742	0.6	2.3	337
	38	AAM	QDM	BMA	MBAAM	51/19/30	0.5	160000	0.0711	0.6	2.6	281
	39	—	QDM	BMA	—	0/20/80	—	400000	0.0309	1.2	2.0	-1553
	40	—	QDM	BMA	—	0/20/80	—	100000	0.0321	1.2	2.0	-1700
	41	—	QDM	BMA	—	0/20/80	—	40000	0.0247	1.0	1.8	-2912
	42	—	QDM	BMA	—	0/20/80	—	10000	0.0260	1.1	1.9	-3122
No.	43	市販紙力剤[スターガムKS102、(ポリアクリルアミド系、星光化学工業社製)]							-0.020	-1.4	-1.3	定義不能
	44	AAM	—	—	—	100/0/0	—	400000	-0.001	0.2	-0.1	定義不能
	45	—	QDM	—	—	0/100/0	—	200000	-0.014	-1.0	-1.1	定義不能
	46	—	—	BMA	—	0/0/100	—	200000	均一分散できず評価不能			
	47	AAM	QDM	—	MBAAM	95/5/0	0.05	500000	-0.012	-0.8	-0.9	定義不能
	48	AAM	QDM	BMA	—	70/25/5	—	100000	-0.003	-1	-0.8	定義不能
	49	AAM	DEAEMA	SMA	—	5/5/90	—	30000	均一分散できず評価不能			
	50	AAM	DEAEMA	MMA	—	57/19/24	—	60000	-0.011	-0.5	0.2	定義不能
	51	AAM	QDM	MMA	—	10/85/5	—	100000	0.011	0.2	0.3	-360
	対照	ブランク(紙質向上剤無し)							0.000	0.0	0	定義不能

## 【0036】(注)

- ・AAM: アクリルアミド (溶解パラメーター: 14.7)
- ・DEAEMA: ジエチルアミノメチルメタクリレート
- ・QDM: ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級塩
- ・DML60: ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化ベンジル4級塩
- ・AA: アクリル酸
- ・MBAAM: メチレンビスアクリルアミド
- ・BMA: ブチルメタクリレート (溶解パラメーター: 8.2)
- ・EMA: エチルメタクリレート (溶解パラメーター: 8.4)
- ・LMA: ラウリルメタクリレート (溶解パラメーター: 7.5)
- ・SMA: ステアリルメタクリレート (溶解パラメーター: 7.6)
- ・BA: ブチルアクリレート (溶解パラメーター: 8.3)
- ・MMA: メチルメタクリレート (溶解パラメーター: 8.7)

【0037】〔パルプ原料〕パルプ原料としては、LBKP (広葉樹晒パルプ) を、25℃で叩解機にて離解、叩解して1%のLBKPスラリーとしたヴァージンパルプを用いた。このもののカナダ標準濾水度(JIS P 8121)は420mlであった。

【0038】〔抄紙方法〕ヴァージンパルプスラリーを抄紙後のシートのパルプ坪量が80g/m<sup>2</sup>になるよう

に量り取ってから硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した。次いで表1～3に示す種々の抄紙用添加剤をパルプ100重量部当たり有効分で2.0重量部添加し、丸型タッチ抄紙機にて150メッシュワイヤー (面積200cm<sup>2</sup>) で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、3.5kg/cm<sup>2</sup>で5分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で2分間乾燥した。乾燥されたシートを20℃、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、白濁度、不透明度、比破裂強さを以下の方法で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表4に示す。なお、試験No. 46、49は疎水性が強く難溶性で、抄紙系に添加するための均一な溶液を得ることができず、評価を行うことができなかった。

## 【0039】〔評価項目・方法〕

## ・緊度

調湿されたシートの坪量(g/m<sup>2</sup>)と厚み(mm)を測定し、下記計算式により緊度(g/cm<sup>3</sup>)を求めた。

$$\text{緊度} = (\text{坪量}) / (\text{厚み}) \times 0.001$$

緊度は小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

## 【0040】・白濁度

JIS P 8123ハンター白濁度による。白濁度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

## 【0041】・不透明度

JIS P 8138A法による。不透明度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

【0042】・比破裂強さ

JIS-P8112法による。

【0043】〔重量平均分子量の測定方法〕重量平均分子量は水溶性高分子の水溶液を調製し下記の条件でGPCにて測定した。換算分子量にはプルランを用いた。

〔測定条件〕

カラム：α-M×2（東ソー株式会社）

溶出液：0.15M-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1%酢酸水溶液

流速：1ml/分

カラム温度：40℃

検出器：RI

試料濃度：5mg/ml、100μl

【0044】

〔表4〕

		緊 度	白 色 度	不 透 明 度	比破裂強さ
		(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	(%)	[×10 <sup>-2</sup> (kgf/cm <sup>2</sup> )/(g/m <sup>2</sup> )]
試 験 No.	1	0.562	84.0	83.0	2.33
	2	0.581	83.9	82.5	2.30
	3	0.556	84.2	82.9	2.17
	4	0.569	84.0	82.8	2.05
	5	0.581	83.7	82.0	2.51
	6	0.576	83.7	82.5	2.55
	7	0.599	83.6	81.8	2.74
	8	0.599	83.5	81.6	2.80
	9	0.550	84.9	83.5	1.37
	10	0.547	85.1	83.7	1.48
	11	0.544	85.6	84.2	0.80
	12	0.538	86.1	84.5	0.68
	13	0.565	83.9	83.0	2.42
	14	0.568	84.0	83.2	2.33
	15	0.580	83.9	82.4	2.05
	16	0.592	83.9	81.6	1.82
	17	0.565	84.1	82.5	2.05
	18	0.567	84.0	82.5	1.25
	19	0.567	83.9	81.7	1.21
	20	0.599	83.6	81.6	1.94
	21	0.563	84.0	83.2	2.17
	22	0.567	83.9	83.4	2.28
	23	0.559	84.1	83.0	1.25
	24	0.553	84.2	83.1	1.14
	25	0.557	84.1	82.5	0.98
	26	0.557	84.1	82.4	1.03
	27	0.593	83.7	81.5	2.78
	28	0.596	83.7	81.6	2.80
	29	0.595	83.6	81.7	2.96
	30	0.596	83.6	81.6	3.08
	31	0.567	84.0	83.2	2.30
	32	0.568	83.9	82.9	2.17
	33	0.566	83.9	83.0	2.26
	34	0.565	84.1	83.0	2.51
	35	0.562	83.9	83.1	2.55
	36	0.550	84.1	83.4	2.78
	37	0.544	84.0	83.3	2.85
	38	0.547	84.0	83.6	2.74
	39	0.587	84.6	83.0	1.19
	40	0.586	84.6	83.0	1.03
	41	0.593	83.4	82.8	0.64
	42	0.592	84.5	82.9	0.43
	43	0.638	82.0	79.9	4.79
	44	0.619	83.6	80.9	2.30
	45	0.632	82.4	79.9	4.66
	46	均一分散できず評価不能			
	47	0.630	82.6	80.1	4.10
	48	0.621	82.4	80.2	3.65
	49	均一分散できず評価不能			
	50	0.629	82.9	81.2	2.69
	51	0.607	83.6	81.3	2.19
	対照	0.618	83.4	81.0	2.28

15

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、嵩高向上、白色度向上、不透明度向上効果のうち少なくとも1つが達成で

(9)

特開2002-115199

16

き、且つ従来の紙用嵩高剤よりも紙力性能に優れたバルブシートが提供される。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 ▲高▼橋 広通  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

Fターム(参考) 4L055 AG71 AG72 AG73 AG89 AG93  
AH16 AH50 EA07 EA08 EA11  
EA29 FA12 FA13 FA16